

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221690

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

C10M105/36
// C10N 20:00
C10N 40:30

(21)Application number : 08-301264

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.1996

(72)Inventor : SAITOU MIKIO
KAWAHARA YASUYUKI
TOKASHIKI MICHIHIDE
YOSHIDA YASUHISA

(30)Priority

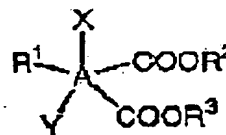
Priority number : 07346907 Priority date : 12.12.1995 Priority country : JP

(54) LUBRICATING OIL FOR REFRIGERATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lubricating oil for a refrigerator, low in increase in an acid value because of a good hydrolysis stability, reducing a change in a surface of a metal and excellent in the hydrolysis stability when used with a polyol ether and compatibility with a fluorocarbon by including a specified cycloaliphatic polycarboxyl ester therein.

SOLUTION: This lubricating oil for a refrigerator includes a compound of the formula [A is a cyclohexane ring or a cyclohexene ring; R1 is H or methyl; X is H or a group of the formula COOR4 (R4 is a 3-18C branched alkyl, a 3-10C cycloalkyl or a 3-18C linear alkyl); Y is H or a group of the formula COOR5 (R5 is equal to the R4); R2 and R3 are each equal to the R4] (e.g. an ester compound composed from an acid component selected from 1,2- cyclohexanedicarboxylic acid, 4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid and these anhydride and an alcohol component selected from cyclohexanol, isoheptanol, 2-ethylhexanol and 3,5,5-trimethylhexanol). A preferable content of the compound is ≥ 10 wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221690

(43) 公開日 平成9年(1997)8月28日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 105/36

C 1 0 M 105/36

// C 1 0 N 20:00

40:30

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-301264

(22) 出願日 平成8年(1996)10月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-346907

(32) 優先日 平7(1995)12月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

(72) 発明者 斎藤 未来生

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 川原 康行

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 渡嘉敷 通秀

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

最終頁に続く

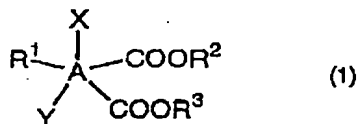
(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油

(57) 【要約】

【目的】 加水分解安定性が良好で且つ経済性も優れた
冷凍機用基油エステルを提供することを目的とする。

【構成】 本発明に係る冷凍機用潤滑油は、一般式
(1) で表される脂環式ポリカルボン酸エステルの1種
又は2種以上を含有することを特徴とする。

【化1】



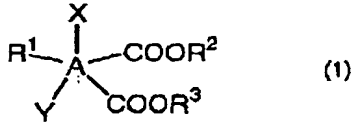
[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは水素原子又は基COOR⁴を表す。Yは水素原子又は基COOR⁵を表す。R²、R³、R⁴、R⁵は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～18の直鎖状のアルキル基を表す。]

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される脂環式ポリカルボン酸エステルの1種又は2種以上を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油。

【化1】



【式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは水素原子又はCOOR⁴を表す。Yは水素原子又はCOOR⁵を表す。R²、R³、R⁴、R⁵は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又は炭素数3～18の直鎖状のアルキル基を表す。】

【請求項2】 脂環式ポリカルボン酸エステルが、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの無水物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を酸成分とするエステルである請求項1に記載の冷凍機用潤滑油。

【請求項3】 脂環式ポリカルボン酸エステルが、シクロヘキサノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール及び3, 5, 5-トリメチルヘキサノールよりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物をアルコール成分とするエステルである請求項1又は請求項2に記載の冷凍機用潤滑油。

【請求項4】 脂環式ポリカルボン酸エステルが、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメ

2

チルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のエステルである請求項1に記載の冷凍機用潤滑油。

【請求項5】 一般式(1)で表されるR²、R³、R⁴及びR⁵中に占める炭素数3～18の直鎖状のアルキル基の含有量が、50モル%以下である請求項1～4のいずれかの請求項に記載の冷凍機用潤滑油。

【請求項6】 脂環式ポリカルボン酸エステルの含有率が、10重量%以上である請求項1～5のいずれかの請求項に記載の冷凍機用潤滑油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷凍機用潤滑油に関する。更に詳しくは、フロンを冷媒として用いるカークーラー、冷蔵庫、ルームエアコン或いは大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油に関するものであり、特に分子中に塩素を含まないハイドロフルオロカーボン、即ち、HFC-134a、HFC-134、HFC-125、HFC-32、HFC-143a及びそれらの混合物に例示される冷媒用の潤滑油に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、冷凍機の冷媒としては、分子中に塩素を含むフロン、例えばCFC-11(トリクロロモノフルオロメタン)、CFC-12(ジクロロジフルオロメタン)、HCFC-22(モノクロロジフルオロメタン)等のフロンが使用されてきた。ところが、これらの揮発物がオゾン層を破壊したり、地球温暖化の原因となり、人体や地球環境に様々な悪影響を及ぼすことが徐々に判明してきた。それに伴い、CFCは既に製造禁止となり、HCFCは段階的に数量を減らしていくことが国際的な取り決めとなっている。そこで、近年、塩素原子を含有せず、オゾン層を破壊することのないHFC-134aを代表とする代替フロンに切り替えられつつある。

【0003】一方、冷凍機用の潤滑油の基本性能として、冷媒との相溶性、電気絶縁性、耐加水分解性等が挙げられている。

【0004】従来の塩素含有フロンは、鉱油系潤滑油と相溶性が良好であるため、冷凍機用潤滑剤として鉱油系潤滑油が用いられていた。ところが、HFC-134a等の代替フロンは、塩素含有フロンに比べて分子極性がより高いため、鉱油系潤滑油と相溶性が不良である。

【0005】そこで、代替フロン用潤滑油として、相溶性の良好なポリグリコール類(ポリアルキレングリコール、ポリエーテル)或いはエステル類が使われるようになってきた。

【0006】このうち、ポリグリコール類は電気絶縁性に問題があり、カーエアコン圧縮機には使用可能であるが、モーター内蔵型の密閉型冷凍圧縮機には使用不能で

3

ある。一方、エステル類は電気絶縁性が高いのでいずれの用途にも使用可能であり、特にネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸のエステルが実用に供されている。

【0007】しかし、これらのポリオールエステルでも直鎖のカルボン酸のエステルは加水分解に弱く、分岐カルボン酸と直鎖の酸の混合酸或いは分岐カルボン酸のみのエステルが用いられている。それでも加水分解安定性は充分でなく、冷凍機の組立や補修の際には空気や水分の管理が重要とされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明は、加水分解安定性が良好で且つ経済性も優れた冷凍機用基油エステルを提供することが課題となる。

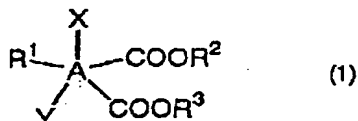
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、シクロアルカンポリカルボン酸又はシクロアルケンポリカルボン酸のエステル中の特定の化合物が所定の目的を達成することを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明に係る冷凍機用潤滑油は、一般式(1)で表される脂環式ポリカルボン酸エステル(以下「本エステル」という。)の1種又は2種以上を含有することを特徴とする。

【0011】

【化2】



【式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは水素原子又はCOOR⁴を表す。Yは水素原子又はCOOR⁵を表す。R²、R³、R⁴、R⁵は同一又は異なって、炭素数3～18の分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又は炭素数3～18の直鎖状のアルキル基を表す。】

【0012】本エステルは、所定の酸成分とアルコール成分とを常法に従って、好ましくは窒素等の不活化ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される化合物である。

【0013】本発明に係る酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸又はシクロアルケンポリカルボン酸及びそれらの酸無水物が挙げられ、1種若しくは2種以上の化合物を混合して用いることが可能である。

【0014】具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示され、中でも1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。

4

酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示され、中でも1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。

【0015】本エステルを構成するアルコール成分としては、炭素数3～18の分岐アルコール、炭素数3～10のシクロアルコール又は炭素数3～18の直鎖状アルコールが挙げられる。

【0016】具体的な分岐状アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等が例示される。

【0017】又、シクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等を例示できる。

【0018】更に、直鎖状アルコールとしては、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール等が例示できる。

【0019】アルコール成分は、上記アルコールを単独で用いることも可能であり、又、2種以上のアルコールを用いてエステル化することも可能である。

【0020】エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば酸成分1当量に対して1.0～1.5当量、好ましくは1.05～1.2当量程度用いられる。

【0021】更に、上記酸成分、アルコール成分の代わりに当該酸成分の低級アルコールエステル及び/又は当

5

該アルコール成分の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により脂環式ポリカルボン酸エステルを得ることも可能である。

【0022】エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示され、具体的に、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等が例示され、アルカリ金属類としてはナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更に、スルホン酸類としてはパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示できる。その使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総重量に対して0.1~1.0重量%程度用いられる。

【0023】エステル化温度としては、150℃~230℃が例示され、通常、3~30時間で反応は完結する。

【0024】エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下または常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等により、エステルを精製することが可能である。

【0025】又、本発明に係る脂環式ポリカルボン酸エステルは、相当する芳香族ポリカルボン酸エステルを核水添することによっても得ることができる。

【0026】かくして得られる脂環式ポリカルボン酸エステルの中でも、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のエステル等が推奨される。

【0027】上記の脂環式ポリカルボン酸エステルは、対応する芳香族ポリカルボン酸エステルや脂肪族ジエス

6

テル等に比較して著しく加水分解安定性が高い特長がある。更に、従来一般的に用いられてきたネオペンチルポリオールエステルに比べて加水分解安定性が同等若しくはそれ以上である。

【0028】一般に、エステルが水と共存する状態で高温にさらされたとき、所定のカルボン酸とアルコールに分解する。ここでエステルの加水分解物の酸価の上昇が小さければ安定性が大と考えられる。高温での安定性を比較すると脂肪族ジカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル類は酸価の上昇が大きい、シクロアルカンポリカルボン酸エステル又はシクロアルケンポリカルボン酸エステルは酸価の上昇が小さい。また金属表面の見かけの変化もほとんどない。

【0029】潤滑油中に於ける本エステルの含有量としては10重量%以上が推奨される。10重量%未満では加水分解安定性の面で劣る。

【0030】更に、本発明に係る冷凍機用潤滑油は、当該エステル以外のエステル(以下「併用エステル」という)の1種若しくは2種以上の化合物を混合することも可能である。

【0031】併用エステルとしては、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、及びポリオールエステル等が挙げられるが、体積固有抵抗、フロンとの相溶性、粘度等の物性バランスを考慮した場合、ネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸からなるポリオールエステルが特に好ましい。ポリオールエステルは、多価アルコール成分としてネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等、又、酸成分としてイソ酪酸、2-エチル酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、シクロヘキサニカルボン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等からなるエステルが推奨される。

【0032】潤滑油中における併用エステルの含有量としては、10~90重量%が推奨される。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明に係る冷凍機用潤滑油には、基油の性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の1種又は2種以上を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

【0034】酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系、硫黄系等のものがあり、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェニル- α -ナフチルアミン、オクチルフェ

ニル- α -ナフチルアミン、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、ジベンジルジサルファイド等を用いることができる。これらの酸化防止剤は、通常、基油に対して0.01~5.0重量%、好ましくは0.1~2.0重量%添加するのが良い。

【0035】金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、チアジアゾール誘導体等を使用できる。これらの金属不活性剤は、基油に対して0.01~1.0重量%添加するのが良い。

【0036】摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等の珪りん酸エステル類が一般的である。これらの摩耗防止剤は、基油に対して0.01~5.0重量%、好ましくは0.01~2.0重量%添加するのが良い。

【0037】消泡剤としては、液状シリコンが適しており、好ましくは基油に対して0.0005~0.01重量%の量で添加される。

【0038】加水分解抑制剤としては、エポキシ化合物、例えば、アルキルグリシジルエーテル類、アルキレングリコールグリシジルエーテル類、脂環式エポキシ化合物類、フェニルグリシジルエーテル及びその誘導体であり、当該添加量としては、基油に対して0.05~2.0重量%が適当である。

【0039】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。尚、各例における潤滑油の特性は、以下の方法により評価した。

【0040】加水分解安定性試験

内径6.6mm、高さ30cmのガラス試験管に長さ4cmの鉄、銅及びアルミの針金を入れ、試料エステルを2.0g、蒸留水を0.2g秤りとり。アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オープンに入れて175℃で20時間加熱する。その後試料を取り出し、酸価を測定するとともに針金の表面状態を目視にて観察し、以下のように3段階に評価する。

○：変化なし

△：若干の変色みられる

×：黒色、または褐色に変化した

【0041】動粘度

ウペローデ粘度計を用いてJIS-K-2283に準拠して測定する。

【0042】体積固有抵抗

JIS-C-2101に準拠して25℃にて測定する。

【0043】フロン相溶性試験

ガラス管に試料油が10重量%となるように試料油とHFC-134aを加えて封管し、-60℃~100℃での二相分離温度を測定する。

【0044】製造例1

攪拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた4ツ口フラスコ1、2-シクロヘキサジカルボン酸無水物（本品は4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物を核水添することにより調整した）243.2g（1.6モル）及びイソヘプタノール408.3g（3.5モル）を仕込み、金属触媒存在下、減圧下にて200℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約9時間行った。反応後、過剰のイソヘプタノールを蒸留で除去し、苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。その後、活性炭処理を行い、濾過後、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソヘプチル483.0gを得た。酸価及び流動点を第1表に示す。

【0045】製造例2~11

製造例1と同様の方法により、第1表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価及び動粘度を第1表に示す。

【0046】製造例12~20

製造例1と同様の方法により、第2表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価及び動粘度を第2表に示す。

【0047】製造例21

トリメリット酸無水物192.0g（1.0モル）、2-エチルヘキサノール429.0g（3.3モル）を原料とし、製造例1と同じ方法でエステル化し、トリメリット酸トリオクチル513.0gを得た。トリメリット酸トリオクチルエステル80.0g（0.15モル）をオートクレーブにとり、核水素化触媒存在下、温度130℃、水素圧力50kg/cm²Gの条件下で1時間反応を行い、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸トリ（2-エチルヘキシル）75.0gを得た。酸価及び動粘度を第2表に示す。

【0048】製造例22

製造例21と同様の方法により、ピロメリット酸テトラ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）を核水添することにより1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸テトラ（3, 5, 5-トリメチルヘキシル）を調製した。酸価及び動粘度を第2表に示す。

【0049】

【表1】

10

20

30

40

第1表 エステルの性状

製造例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s]	
			40℃	100℃
1	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル	0.01	12.4	2.9
2	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	18.0	3.4
3	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.02	28.4	4.7
4	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)	0.02	25.8	4.6
5	混合エステル1	0.01	23.2	4.1
6	混合エステル2	0.01	135.7	9.2
7	混合エステル3	0.01	27.0	4.6
8	混合エステル4	0.01	21.0	4.1
9	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル	0.01	29.8	4.8
10	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ シクロヘキシル	0.02	243.2	13.6
11	3-メチル1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.03	18.2	3.5

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル1: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールと2-エチルヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル2: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとシクロヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル3: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールと2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

混合エステル4: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/n-ノナノールと2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

【0050】

* * 【表2】

第2表 エステルの性状

製造例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s]	
			40℃	100℃
12	4-メチル1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	18.8	3.6
13	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	17.8	3.4
14	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.03	29.4	4.7
15	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ イソヘプチル	0.03	12.7	2.9
16	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)	0.02	244.1	13.6
17	3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2- ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.05	18.2	3.4
18	4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2- ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.04	19.0	3.7
19	1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	15.1	3.4
20	1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル	0.56	29.7	5.6
21	1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸トリ (2-エチルヘキシル)	0.02	55.2	7.6
22	1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸 テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.04	449.3	24.2

【0051】製造比較例1~4

製造例1と同様の方法により、第3表に示す各エステルを得た。各エステルの酸価及び動粘度を第3表に示す。

【0052】製造比較例5

原料としてピロメリット酸部分無水物及び3, 5, 5-トリメチルヘキサノールを用い、製造例1と同様の方法※

※によりエステル化し、ピロメリット酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を得た。酸価及び流動点を第3表に示す。

【0053】

【表3】

第3表 エステルの性状

製造 比較例	生成エステル名	酸 価 [mgKOH/g]	動粘度 [mm ² /s]	
			40℃	100℃
1	トリメチロールプロパントリ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)	0.02	50.4	7.0
2	ペンタエリスリトールテトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)	0.06	112.9	11.4
3	混合エステル5	0.03	80.3	9.0
4	混合エステル6	0.01	73.6	8.7
5	ピロメリット酸テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.02	353.9	23.0
6	アジピン酸ジイソデシル	0.02	14.0	3.6
7	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.02	7.8	2.3
8	フタル酸ジイソブチル	0.01	10.6	2.3
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.01	27.2	4.2
10	フタル酸ジイソデシル	0.02	42.9	5.2
11	トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)	0.03	97.3	8.9

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル5: 2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

混合エステル6: カプリル酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

【0054】実施例1~11
製造例1~11で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第4表に示す。

* 製造例12~22で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第5表に示す。

【0056】

【0055】実施例12~22

* 【表4】

第4表 加水分解安定性

実施例	エステル名	酸価[mgKOH/g]		銅	銅	アルミ	試験後の 油の状態
		試験前	試験後				
1	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル	0.01	0.48	○	△	○	白色
2	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	0.52	○	△	○	白色
3	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.02	0.58	△	△	○	白色
4	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)	0.02	0.20	○	△	○	白色
5	混合エステル1	0.01	0.56	○	△	○	白色
6	混合エステル2	0.01	0.32	○	△	○	白色
7	混合エステル3	0.01	0.29	○	△	○	白色
8	混合エステル4	0.01	0.16	○	△	○	白色
9	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル	0.01	0.18	○	△	○	白色
10	1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ シクロヘキシル	0.02	0.16	○	○	○	白色
11	3-メチル1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.03	0.57	△	△	○	白色

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル1: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールと2-エチルヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル2: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとシクロヘキサノールとの等モル混合物

混合エステル3: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサノールと2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

混合エステル4: 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸/n-ノナノールと2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールとの等モル混合物

【0057】

※ ※【表5】

第5表 加水分解安定性

実施例	エステル名	酸価[mgKOH/g]		銅	銅	アルミ	試験後の 油の状態
		試験前	試験後				
12	4-メチル1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	0.52	△	△	○	白色
13	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	0.51	△	△	○	淡黄色
14	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.03	0.55	△	△	○	淡黄色
15	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ イソヘプチル	0.03	0.52	○	△	○	白色
16	4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ (シクロヘキシル)	0.02	0.19	△	△	○	淡黄色
17	3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2- ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.05	0.70	△	△	○	淡黄色
18	4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2- ジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.04	0.68	△	△	○	淡黄色
19	1, 3-シクロヘキサジカルボン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	10.66	△	○	○	白色
20	1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジイソデシル	0.56	9.16	△	△	○	白色
21	1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸トリ (2-エチルヘキシル)	0.02	3.90	○	△	○	白色
22	1, 2, 4, 5-シクロヘキサテトラカルボン酸 テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.04	0.35	○	○	○	白色

【0058】比較例1～5

製造比較例1～5で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第6表に示す。

【0059】比較例6～11

市販の可塑剤として用いる脂肪酸二塩基酸エステル及*

第6表 加水分解安定性

比較例	エステル名	酸価[mgKOH/g]		銅	銅	アルミ	試験後の 油の状態
		試験前	試験後				
1	トリメチロールプロパントリ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)	0.02	6.07	×	○	○	白色
2	ペンタエリスリトールテトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)	0.06	6.00	×	△	○	淡黄色
3	混合エステル5	0.03	4.05	○	△	○	淡黄色
4	混合エステル6	0.01	36.00	○	○	○	淡黄色
5	ピロメリット酸テトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)	0.02	57.39	×	○	△	茶色
6	アジピン酸ジイソデシル	0.02	47.99	×	○	△	濃褐色
7	アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02	74.30	×	○	○	茶色
8	フタル酸ジイソブチル	0.01	2.75	△	○	○	白色
9	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.01	2.26	×	△	○	白色
10	フタル酸ジイソデシル	0.02	1.28	△	△	○	白色
11	トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル)	0.03	10.02	△	△	○	白色

注) 混合エステルの組成: 酸成分/アルコール成分

混合エステル5: 2-エチルヘキサン酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

混合エステル6: カプリル酸と3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸との等モル混合物/ペンタエリスリトール

【0061】実施例23

1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル) とペンタエリスリトールテトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート) とを重量比 1:1 で混合し、得られた混合エステルの動粘度、体積固有抵抗、フロン相溶性及び加水分解安定性を測定し ※50

*び芳香族エステルを比較例6～11のエステルとし、それらの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第6表に示す。

【0060】

【表6】

※た。その結果を第7表に示す。

【0062】実施例24

1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、ペンタエリスリトールテトラ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)、トリメチロールプロパントリ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノ

15

エート)を重量比1:1:1で混合し、得られた混合エステル^{*}の動粘度、体積固有抵抗、フロン相溶性及び加水分解安定性を測定した。その結果を第7表に示す。

【0063】比較例12~13

製造比較例1~2のエステルを比較例12~13のエス*

7表 各種物性試験

例	動粘度[mm ² /s]		体積固有抵抗 [Ω・cm]	フロン相溶性		加水分解安定性(酸価[mgKOH/g])	
	40℃	100℃		低温側(℃)	高温側(℃)	試験前	試験後
実施例23	52.8	7.04	2×10 ¹¹	-19	>100	0.03	3.98
実施例24	52.1	7.05	2×10 ¹¹	-25	>100	0.03	2.83
比較例12	—	—	7×10 ¹¹	-40	>100	—	—
比較例13	—	—	2×10 ¹²	-27	>100	—	—

【0065】

【発明の効果】本発明に係る冷凍機用潤滑油は、従来から冷凍機油に用いられているポリオールエステルに比べて加水分解安定性が良好である。従って、酸価の昇が※

* テルとして用い、実施例23と同様の方法により体積固有抵抗、フロン相溶性を測定した。その結果を第7表に示す。

【0064】

【表7】

※ 格段に小さく、金属の表面変化も少ない。またポリオールエステルと併用したときも加水分解安定性は改善され、更に低温でフロンとの相溶性にも優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 安久

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.